

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-146909

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 昭和63年(1988)6月18日

C 08 F 212/08

M J X

7445-4J

4/30

M E T

7167-4J

216/08

M K W

8620-4J

C 09 D 3/74

P F B

7224-4J

11/10

P F L

7224-4J

P T L

8721-4J

1 0 2

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 スチレン・アリルアルコール共重合体の製造法

⑰ 特 願 昭61-292577

⑱ 出 願 昭61(1986)12月10日

⑲ 発 明 者 松 比 良 伸 也 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門二丁目10番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

スチレン・アリルアルコール共重合体の製造
法

2. 特許請求の範囲

スチレンとアリルアルコールを共重合させる
際に過酸化水素と弱酸を共存させることを特徴と
するスチレン・アリルアルコール共重合体の製造
法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は塗料用及びインキ用ビヒクルなどに
使用されるスチレン・アリルアルコール共重合体
の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

スチレンとアリルアルコールをラジカル共重
合させることにより透明性に優れた共重合体が得
られることは、例えば米国特許2,894,938号
にもあるようによく知られている。

一般にスチレンとアリルアルコールの共重合

による共重合体の製造は重合開始剤(ラジカル発
生剤)が多量に必要であり、重合開始剤の価格が
共重合体の製造原価に及ぼす影響は大きい。従っ
て工業的に共重合体を製造する場合、重合開始剤
の選択及びその有効利用は重要な問題であり、更
に安全性の問題も考慮した重合開始剤の選定がな
されなければならない。通常工業的に使用される
重合開始剤としてはジ・シーブチルペルオキシド、
シーブチルタミルペルオキシド、ジタミルペルオ
キシドなどのジアルキルペルオキシド類、アセチ
ルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどの
ようなジアシルペルオキシド類、過酢酸・シーブチ
ル、過安息香酸・シーブチルなどのような過酸エス
テル類、シーブチルヒドロペルオキシド、クメン
ヒドロペルオキシドなどのようなヒドロペルオキ
シド類、および過酸化水素のような酸化剤類があ
る。

ところでアリルアルコールをモノマー(又は
コモノマー)とする重合(又は共重合)反応では、
いわゆる連鎖移動反応により重合が停止しやすく、

多量の重合開始剤が必要である。そこで前記の重合開始剤のうちアセチルペルオキシドのように爆発の危険性が大きく使用に適さないものもあり、且つ一般に有機ペルオキシド類のような有機系の重合開始剤は高価であり、スチレン・アリルアルコール共重合反応のように多量の重合開始剤を要する重合反応では経済的に有利ではない。

このため比較的安価な過酸化水素を重合開始剤とする方法が検討されている。例えば特開昭54-87788号は過酸化ジアルキルと過酸化水素との混合重合開始剤の使用方法を提案している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

過酸化水素は純粋なものは比較的安定であるが不純物が存在すると不安定になりやすい。特にアルカリ性物質又は金属塩の存在下では分解しやすく、重合開始剤としての効率が悪くなる上、生成する共重合体の着色の原因にもなる。

このためスチレンとアリルアルコールを共重合反応させる方法において効率のよい重合開始剤

(3)

の上ジアリルエーテルのような副生物の生成が増加するので好ましくなかった。ところがこれよりはるかに強いホウ酸やリン酸、サリチル酸($pK_a = 2.81$)、あるいは部分的に中和したフタル酸、リン酸、クエン酸($pK_a = 2.87$)などのように弱酸を用いた場合には驚くべきことに高い効果を示した。

重合反応は耐圧反応器中にスチレン、アリルアルコール、過酸化水素、及び弱酸を仕込み、系内の空気を窒素ガスにより置換し、加熱することにより行わせる。反応中にスチレンモノマー及び過酸化水素を消費速度に相应する速度で供給することが製品の品質上からも、1バッチ当りの収率を上げる上からも好ましい。

生成する共重合体中のアリルアルコール部分の割合を示す数値である水酸基価(JIS K-1557に記載された方法で測定する。)は仕込みのアリルアルコールとスチレンモノマーの比率、重合温度、過酸化水素量、共存する弱酸の種類、量によって決定されるので、如何なる水酸基価の

(5)

とその活用法が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本件発明者はスチレンとアリルアルコールの共重合反応において、重合開始剤として過酸化水素を使用するのに際して弱酸を共存させると共重合反応が非常に促進されることを発見した。ここでいう弱酸とはホウ酸、リン酸、フタル酸等であって25℃での水溶液の解離定数の値 pK_a が0より大きい酸である。因みに前記の酸の pK_a は9.14(ホウ酸)、2.15(リン酸)、2.75(フタル酸)である。これらの弱酸を共存させるとスチレンとアリルアルコールの共重合反応の収率が著しく上昇する。ここで収率とはスチレンとアリルアルコールのモノマーの合計重量に対する生成した共重合体のポリマー重量の比率及び供給したスチレンモノマーの重量に対する共重合したスチレンの重量の比率を意味する。

過酸化水素は酸性条件下で安定性を増すことは知られているが塩酸($pK_a = -8$)のような強酸存在下では共重合物の収率は高くならず、そ

(4)

ものが必要かによって適当な重合条件を選ぶことになる。重合温度が高いほど水酸基価は高くなる傾向があるが、あまり温度を高くすると生成ポリマーが着色しやすく、200℃以上になるとその着色は著しくなる。また温度100℃以下ではアリルアルコールの重合性が遅く、従ってコポリマー中の結合アリルアルコール含量は少なくなっていく。これらのことから重合温度としては110～160℃の範囲が好ましい。

過酸化水素は30%, 60%, 90%などの水溶液が市販されているが、本件反応の場合30%のもので十分である。添加量は100%過酸化水素に換算して、スチレン及びアリルアルコールのモノマー合計量の0.1～1.0%程度が適当である。少ない場合は共重合物の収率が低くなるし、多すぎる場合は収率は高くなるが、重合開始剤効率としては下がり不経済であるばかりでなく品質上からも好ましくなくなる。

共存させる弱酸の量は極くわずかでよく、工業的に実施する場合はスチレン及びアリルアルコ

(6)

ールのモノマー合計量の0.01~1%程度が適当である。これより多くても少なくても効果はあるが、少なすぎる場合は効果は小さくなり、多すぎる場合はジブ릴エーテルの副生など好ましくない現象を伴うことがある。

〔実施例〕

以下実施例で具体的に説明する。

実施例 1

内容積300mlのステンレススチール製オートクレーブにアリアルアルコール150g, スチレンモノマー25g, ホウ酸0.044gを仕込み、系内の空気を窒素で置換した。これを加熱し、内槽温度が130℃で安定したところで30%過酸化水素水3.8gを圧入した。このまま90分反応させた後加熱を止め、冷却後、内容物を取り出した。

減圧下90℃で未反応モノマーを留去し、更に水を少量加えて再び同条件で留去した。

回収されたモノマーはアリアルアルコール13.86g、スチレン7.5gであった。残りのポリマーを50mlのアセトンに溶解し、撹拌されてい(7)

ポリマーの水酸基価は108であった。

実施例 2

ホウ酸の代わりにEDTA(エチレンジアミン四酢酸、 $pK_a = 2.68$)1.0g, EDTAの2ナトリウム塩0.6gを実施例1と同じオートクレーブに仕込み、その後30%過酸化水素水の使用量が5.4gであった以外は実施例1と同様にして共重合反応を行なった。その結果、得られたポリマーは23.7gであり、対モノマー合計量収率は13.2%, 対スチレン収率は68.5%であった。またこのポリマーの水酸基価は172であった。

実施例 3~8

実施例1におけるホウ酸の代わりに第1表記載の弱酸の種類及びその量を用いて、その他は実施例1と全く同様にして共重合反応を行った。その結果を同じく第1表に示す。

る水-メタノール混合液(水:メタノール=2:1(容積比))500ml中に滴下した。析出した白いポリマーを濾別し、水洗後乾燥した。

このようにして得られたポリマーは21.5gであり、対モノマー合計量収率は12.4%, 対スチレン収率は69.1%であった。また、このポリマーの水酸基価は206であった。

比較例 1

ホウ酸を用いなかった他は実施例1と同様にして共重合反応を行なった。得られたポリマーは5.88gであり、対モノマー合計量収率は3.36%, 対スチレン収率は28.6%であった。また、このポリマーの水酸基価は143であった。

比較例 2

弱酸であるホウ酸の代りに強酸である濃硫酸0.3mlを用い、30%過酸化水素水の使用量を5.4gとした以外は実施例1と同様にして共重合反応を行なった。その結果、得られたポリマーは5.4gであり、対モノマー合計量収率は3.0%, 対スチレン収率は28.3%であった。また、この

(8)

表 1 弱 酸

実施例	弱 酸	弱 酸 量	収 率		水酸基価
			対モノマー合計量	対スチレン	
3	リン 酸	0.54 g	10.8 %	68.6 %	152
4	リン 酸	0.019	8.0	5.22	147
5	フタル酸水素カリウム	0.145	12.1	68.5	187
6	リン酸-カリウム	0.095	9.8	60.9	169
7	ナリチル 酸	0.175	8.8	54.7	154
8	{ジエチレンジアミン} {ジエチレンジアミンナトリウム}	{0.037} {0.052}	7.9	51.6	147

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明によって、スチレンとアリルアルコールの共重合反応において、重合開始剤として過酸化水素が安定して使用することが出来、そして対モノマー合計量及び対スチレンの収率も数倍に向上する。

特許出願人 昭和電工株式会社

代 理 人 弁 理 士 菊 地 精 一

(11)

CLIPPEDIMAGE= JP363146909A

PAT-NO: JP363146909A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63146909 A

TITLE: PRODUCTION OF STYRENE-ALLYL ALCOHOL COPOLYMER

PUBN-DATE: June 18, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUHIRA, SHINYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHOWA DENKO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61292577

APPL-DATE: December 10, 1986

INT-CL (IPC): C08F212/08;C08F004/30 ;C08F216/08 ;C09D003/74
;C09D003/74
;C09D011/10 ;C09D011/10

US-CL-CURRENT: 526/195

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a styrene-allyl alcohol copolymer useful as a vehicle for paint and ink, in high yield, by copolymerizing styrene and allyl alcohol in the presence of hydrogen peroxide and a weak acid.

CONSTITUTION: Styrene and allyl alcohol are copolymerized in the presence of hydrogen peroxide (usually 30% aqueous solution of hydrogen peroxide is used in an amount of 0.1∼10% of the sum of the styrene and allyl alcohol monomers in terms of 100% hydrogen peroxide) and a weak acid. The weak acid is e.g. boric acid, phosphoric acid, phthalic acid, etc., having a dissociation

constant pK_a of ≥ 0 in aqueous solution at 25°C and
its amount is about
 $0.01 \sim 1\%$ of the sum of the monomers.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&Japio